

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-75796

⑬ Int. Cl.³

C 02 F 1/52
B 01 D 21/01

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

Z 7824-4D
7824-4D

⑭ 公告 平成4年(1992)12月1日

発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水処理方法及び水処理用凝集剤

⑯ 特 願 昭61-276688

⑰ 公 開 昭63-130189

⑱ 出 願 昭61(1986)11月21日

⑲ 昭63(1988)6月2日

⑳ 発 明 者 長 谷 川 孝 雄 埼玉県戸田市上戸田5丁目24番3号
㉑ 発 明 者 鬼 塚 卓 也 神奈川県相模原市上鶴間301の90の102
㉒ 発 明 者 鈴 木 実 東京都江戸川区中葛西4丁目8番15号の107
㉓ 発 明 者 尾 崎 忠 正 東京都町田市南成瀬4丁目17番10号
㉔ 発 明 者 江 原 康 浩 東京都北区赤羽台1丁目3番13号の101
㉕ 発 明 者 橋 本 克 祐 神奈川県大和市西鶴間6丁目18番5号
㉖ 出 願 人 水道機工株式会社 東京都中央区八重洲1丁目9番9号
㉗ 代 理 人 弁理士 鈴木 秀雄
審 査 官 川 上 美 秀
公害防止関連技術

㉘ 参 考 文 献 特開 昭55-28749 (J P, A)

大森 英三著「高分子凝集剤」第96-97頁, 昭和52年10月25日 第3版、高分子刊行会発行

1

2

㉙ 特許請求の範囲

1 ケイ酸モノマーの極限粘度の約2倍以上の極限粘度を有する重合ケイ酸と、水中で水酸化物を形成しうる金属の可溶性塩を、該金属に対するケイ素のモル比が2以上となる比率で処理対象水中に注入攪拌し、処理対象水中の不純物を凝集沈殿させることを特徴とする水処理方法。

2 ケイ酸モノマーの極限粘度の約2倍以上の極限粘度を有する重合ケイ酸と、水中で水酸化物を形成しうる金属の可溶性塩を、該金属に対するケイ素のモル比が2以上となる比率で含有し、かつpH指数が2以下又は11以上の水溶液であることを特徴とする水処理用凝集剤。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種用水又は廃水等の化学的水処理方法及び水処理用凝集剤に関する。

(従来技術)

各種用水又は廃水等に、水中の懸濁物質その他

の不純物の凝集剤を注入して水の浄化処理を行なう水処理方法においては、凝集剤として、硫酸アルミニウム (硫酸バン土)、塩化第2鉄等の無機低分子凝集剤、ポリ塩化アルミニウム (PAC) 等の無機高分子凝集剤、又はポリアクリルアミド等の有機高分子凝集剤等が用いられている。

硫酸バン土 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) を用いる処理方法は、硫酸バン土が比較的安価に得られる等の理由のため、最も一般的に行なわれているが、その凝集効果は必ずしも高いとは云い難い。すなわち、懸濁物質等の凝集速度が遅く、形成される凝集フロックも小さく、特に処理水が低温の場合には十分な凝集効果が得られず、また、アルカリ消費量が大きいために多量のアルカリ剤や凝集補助剤の併用を必要とする等の欠陥がある。

塩化第2鉄溶液 ($FeCl_2 \cdot xH_2O$) を用いる水処理方法は、凝集フロックが大きく、各種重金属との共沈作用が大きい等の凝集効果上の利点はあるが、塩化第2鉄溶液は腐食性がある上に安定性

BEST AVAILABLE COPY

が低く、また消石灰を併用する必要があるので処理後の発生汚泥の量が著しく多くなり、その焼成のために2次公害を発生させ易い欠陥がある。

ポリ塩化アルミニウム (PAC) ($Al_2(OH)_2Cl_{n-2}$) を用いる方法は、低温の場合にも十分な凝集効果をあげることができ、凝集フロックの形成も比較的速い等の利点があるため、次第に硫酸パン土法にかわつて広く用いられるようになっていく。しかし、PAC製造工程における条件の調整が複雑で均質な製品を得られ難いために、製品の凝集性能にばらつきが生じ易く、コストも、硫酸パン土に比べて著しく高価になるという欠陥がある。

ポリアクリルアミド ($CH_2(CO(NH_2)CH_2)$ 等の有機高分子凝集剤を用いる方法は、フロックの生成速度や凝集フロックの形状も大きい点では有利であるが、処理後の水の安全性について懸念があるという重大な欠陥がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記の如き従来方法の欠陥に照らし、凝集速度、形成フロック径等の凝集性能において優れ、温度、pH等の点において適用対象領域が広く、かつ、安全で低コストの水処理方法及び水処理用凝集剤を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明の水処理方法においては、重合度の高い重合ケイ酸が、少量の金属塩と共に凝集剤として用いられる。前記の硫酸パン土等による水処理に際して、凝集補助剤として活性ケイ酸を用いることは公知であるが、この場合には、重合度の低い活性ケイ酸を、硫酸パン土中のアルミニウムに対しモル比において最大1.1程度の低い割合で凝集補助剤として用いていたものである。

本発明の発明者等は、重合度を高めた重合ケイ酸が、少量の金属イオンと共存させることにより、極めて優れた凝集フロック形成能力を示すことを知見し、これに基づいて、重合ケイ酸を凝集主剤とする新たな水処理方法を開発したものである。

本発明方法において用いられる重合ケイ酸は、市販の水ガラスを原料とし、これを、その極限粘度値がケイ酸モノマーの極限粘度値 (0.104) の約2倍以上となるように重合させたものが用いられる。重合は、酸性溶液中で行なつてもよく、ア

ルカリ性溶液中で行なつてもよい。

重合ケイ酸と共存させる金属イオンとしては、現在、凝集剤に一般に用いられているアルミニウムや鉄のほか、水中で水酸化物を形成しうる金属、例えば、銅、亜鉛、マンガン、カルシウム等のイオンを用いることができる。これらの金属は、硫酸、硝酸等の溶液に溶解して用いるが、予め重合ケイ酸と金属イオンの双方を含有する溶液を調製してこれを凝集剤として用いる場合には、酸性領域で重合して得られた重合ケイ酸に対しては酸性の金属塩を用い、アルカリ領域で重合して得られた重合ケイ酸に対してはアルカリ性の金属塩を用いるのがよい。

(作用)

上記の重合ケイ酸と金属塩溶液を、ケイ素と金属との比率、すなわちSi/Mのモル比が、例えば金属がアルミニウムである場合にはほぼ2.5~15となるようにし、約20~30mg/l程度の濃度で処理対象水中に注入することによって、水処理を行なう。Si/Mの好適な比率を、アルミニウム以外の各種金属について示せば、次のとおりである。

- 鉄……Si/Fe 2.5~15
- 銅……Si/Cu 2~18
- マグネシウム……Si/Mg 2~10
- 鉛……Si/Pb 6~20
- コバルト……Si/Co 4~10
- スズ……Si/Sn 2~18

重合ケイ酸溶液と金属塩溶液を、各別に処理対象水に注入して攪拌してもよく、予め、重合ケイ酸と金属塩の混合溶液の凝集剤として調製し、これを処理対象水中に注入してもよい。

重合ケイ酸は、常温で放置しておく、さらに重合が進行してゲル化するに至る。ゲル化した重合ケイ酸は凝集剤として用いることができないから、製造後の重合ケイ酸の重合進行を抑制することが望ましい。重合ケイ酸の重合の進行は、重合ケイ酸溶液のpHが中性に近い程速く、溶液の酸性度又はアルカリ性度が強い程遅い。したがって、製造後の重合ケイ酸は、その溶液のpHを調節して、酸性度又はアルカリ性度を高くしておくことが適切である。例えば、pH4の酸性溶液中で重合させた場合、pH4の状態のままでは8時間程度でゲル化するが、希硫酸を加えてpH2に調整しておく、140時間を経過しても安定な状態を維持し、

良好な凝集特性を有する。

また、pH 9 のアルカリ性溶液中で重合させた場合には、そのままでは35分程度でゲル化するが、4N-NaOHを加えてpH 11に調整すると、ゲル化時間は約120時間に延長する。したがって、水処理現場近くにおいて重合ケイ酸を製造して用いる場合には、pH調節にそれ程留意しなくてもよいが、遠隔地で製造した重合ケイ酸又はそれを用いた凝集剤を水処理現場に運搬保管した後に使用するような場合には、pHを約2以下又は約11以上とすることが適切である。

(実施例)

実施例 1

市販水ガラス 4号品を水で希釈してSi濃度 3% (SiO₂濃度6.4%) に調整した水ガラス水溶液 1kg を、23%希硫酸 1kg 中に攪拌しながら混入し、pH 4、Si濃度1.5%の酸性ケイ酸溶液 2kg を得た。この酸性ケイ酸溶液を室温 (27℃) において静かに攪拌しつつ重合させて重合ケイ酸溶液とし、重合操作開始後一定時間毎 (2時間、4時間、6時間) に容器から重合ケイ酸溶液を分取し、それぞれ試料 1 (重合時間 2時間)、試料 2 (重合時間 4時間) 及び試料 3 (重合時間 6時間) とした。各試料について JISZ-8803 に定める方法により極限粘度を測定したところ、次のとおりであった。

試料 1 ……0.21、試料 2 ……0.36、試料 3 ……0.67

次いで、各試料に (1:4) 硫酸を添加し、pH を2.0に調整した。

5 上記各試料に硫酸アルミニウム (Al₂(SO₄)₃·18H₂O) を加えたものを凝集剤とし、ジャーテストの方法 (攪拌条件……急速攪拌 120rpm2分、中速攪拌 60rpm3分、低速攪拌 30rpm2分) により、処理対象水 (水温25℃、濁度219mg/ℓ) に対する凝集試験を行なった。処理対象水に対する薬品の注入量は硫酸アルミニウムを基準として60mg/ℓとし、各試料について試料中におけるケイ素とアルミニウムのモル比を様々に変えて試験を行なったところ、試験開始後
15 凝集フロックが出現するまでの時間ならびに形成されたフロックの平均粒径は、第1表のとおりであった。フロックの粒径は試験中に撮影した写真に基づいて測定し、表中におけるA,B……等の粒径表示は、次の基準によつて表示したものであ
20 る。

A……0.2mm以下、B……0.2mm~0.3mm、C……0.3mm~0.5mm、D……0.5mm~1.0mm、E……1.0mm~1.5mm、F……1.5mm~2.0mm、G……2.0mm~5.0mm、H……5.0mm以上

第 1 表

試料 Si/Al モル比	1		2		3	
	フロック 出現時間 (sec)	フロッ ク粒径	フロック 出現時間 (sec)	フロッ ク粒径	フロック 出現時間 (sec)	フロッ ク粒径
0.6	50	B	50	B	60	B
1.2	30	C	40	C	55	C
2.4	25	D	30	D	30	D
3.6	23	E	25	E	20	E
4.8	15	E	15	E	15	E
5.9	20	E	20	F	20	F

7

8

試料 Si/Al モル比	1		2		3	
	フロック 出現時間 (sec)	フロッ ク粒径	フロック 出現時間 (sec)	フロッ ク粒径	フロック 出現時間 (sec)	フロッ ク粒径
7.1	30	E	25	F	20	F
8.3	40	F	30	F	20	F
9.5	45	D	32	F	20	G
11	53	C	35	G	20	G

上記試験によつて明らかなとおり、金属の共存比率が低い場合においても十分な凝集効果を示し、また、重合度が高いもの程高い凝集効果を示す。

実施例 2

実施例 1 の方法により製造した酸性重合ケイ酸溶液（但し、重合時間 3 時間経過後に分取したもの、極限粘度 0.27）に、下記のとおり各種金属塩溶液をそれぞれ加えたものを試料 4 ないし試料 6 とし、これを実施例 1 と同じ処理対象水（水温 25℃）に注入（注入量、金属塩を基準として 60mg/ℓ）して、実施例 1 と同一条件のジャーテストの方法により凝集試験を行なった。

試料 4 ……（硫酸銅） ……Si/Cu モル比 4.4

試料 5 ……（塩化亜鉛） ……Si/Zn モル比 3.6

試料 6 ……（塩化マンガン） ……Si/Mn モル比 7.1

フロック出現時間及びフロック平均粒径は、第 2 表のとおりであつた。

第 2 表

試料	4	5	6
フロック出現時間(sec)	13	12	8
フロック平均粒径	E	E	E

第 3 表

試料	2(Al)	7(Cu)	8(Fe)	9(Zn)	10(Mn)	11(Mg)
フロック出現時間(sec)	60	25	20	10	10	40
フロック平均粒径	F	E	E	E	F	G

上記試験によつて明らかなとおり、各種の金属イオンと共存して低温の処理水に対しても、高い

* 上記試験によつて明らかなとおり、アルミニウム以外の各種の金属イオンと併用しても高い凝集効果を示す。

15 実施例 3

実施例 1 の方法により製造した酸性重合ケイ酸溶液（但し、重合時間 4 時間経過後に分取したもの）に硫酸銅、硝酸第 2 鉄、塩化亜鉛、塩化マンガ及び塩化マグネシウムを各別に添加溶解したものを試料 7 ないし試料 11 とし、前記試料 2 及び上記試料 7～11 を用いて、低温の処理対象水（水温 3℃、濁度 220mg/ℓ）に対して凝集試験を行なった。凝集剤注入量は、金属塩基準で 80mg/ℓ とし、各試料中におけるケイ素と金属のモル比は次のとおりである。

試料 2 ……Si/Al モル比 ……5.0

試料 7 ……Si/Cu モル比 ……4.4

試料 8 ……Si/Fe モル比 ……5.2

試料 9 ……Si/Zn モル比 ……2.4

30 試料 10 ……Si/Mn モル比 ……7.1

試料 11 ……Si/Mg モル比 ……3.4

上記試験におけるフロック出現までの時間及び形成フロックの平均粒径は、第 3 表のとおりであつた。

35

*

凝集効果を示す。

実施例 4

市販の水ガラス 4 号品を水で希釈して Si 濃度 1.5% (SiO₂ 濃度 3.2%) に調整した水ガラス溶液 500g にさらに (1:4) 硫酸を加えて pH 9 に調整し、これを室温 (25℃) において静かに攪拌しつつ重合させ、15 分後に水酸化ナトリウム (4N) を加えて pH 11 とした後、攪拌を停止して静置し、極限粘度 1.25 のアルカリ性重合ケイ酸溶液を得た。この溶液にアルミン酸ナトリウムを添加して (Si/Al モル比 14.0)、試料 12 とし、これを処理対象水 (水温 25℃、濁度 220mg/ℓ) に注入して、実施例 1 と同一条件のジャーテストにより、凝集試験を行なった。フロック出現までの時間は 5 秒、フロックの平均粒径は E であった。

上記試験によって明らかとなり、実施例 1 ないし 3 のように酸性溶液中において重合させたもののみでなく、アルカリ性溶液中において重合させた重合ケイ酸溶液の場合においても、高い凝集効果を示す。

実施例 5

実施例 4 において製造したアルカリ性重合ケイ酸溶液を少量宛分取して試料 13、試料 14 及び試料 15 とし、試料 13 ないし 14 をそれぞれ硫酸銅溶液、塩化亜鉛溶液又は塩化マンガン溶液と共に低温の処理対象水 (水温 15℃、濁度 220mg/ℓ) に注入して (但し、2 液法による各別注入とし、モル比及び注入量は実施例 2 と同じとした。) 凝集試験を行なった。

各試料の、フロック出現時間及び形成フロックの平均粒径は、第 4 表のとおりであった。

第 4 表

試料	13(Cu)	14(Zn)	15(Mn)
フロック出現時間(sec)	10	15	10
フロック平均粒径	E	F	D

上記試験によって明らかとなり、アルカリ溶液中において重合させたものも、各種金属イオン

との共存により低温の処理対象水に対しても高い凝集効果を示す。

参考例 1

実施例 1 と同じく、市販水ガラス 4 号品を用いて得られた pH 4、Si 濃度 1.5% の酸性ケイ酸溶液のうち、特別の重合操作を行なうことなく、直ちに分取したものを試料 16 とした。この試料の極限粘度は 0.104 であった。

試料 16 に硫酸アルミニウムを添加し、Si/Al モル比を 0.6、1.2、4.8、7.1 及び 8.3 としたものをを用いて、実施例 1 における同じ処理対象水 (水温 25℃、濁度 220mg/ℓ) に対して同じ注入量をもって凝集試験を行なった。その結果は第 5 表のとおりであった。

第 5 表

Si/Al モル比	0.6	1.2	2.4	4.8	7.1	8.3	11
フロック出現時間(sec)	60	50	30	30	80	フロック形成せず	
フロック平均粒径	B	B	C	C	A		

上記試験によって明らかとなり、重合度の低い重合ケイ酸は、金属イオンと共存させても十分な凝集効果を示せず、むしろ、金属イオンの共存量を或る程度以下にすると、全く凝集効果を失なう。

参考例 2

従来法による活性ケイ酸として、市販の水ガラス 3 号品を水で希釈して Si 濃度 0.7% (SiO₂ 濃度 1.5%) の希釈溶液とし、これに (1:4) 硫酸を加えて pH 8.5 に調整し、室温において静かに 2 時間攪拌して活性ケイ酸溶液を得た。その極限粘度は 0.12 であった。これを SiO₂ 濃度 0.5% にまで水で希釈して試料 17 とし、これと硫酸アルミニウムを用いて、低温の処理対象水 (水温 14.7℃、濁度 100mg/ℓ) に対する凝集試験 (注入量、硫酸アルミニウム基準で 20mg/ℓ) を行なった。その結果は第 6 表のとおりであった。

11

12

第 6 表

Si/Alモル比	0.8	1.8	4.2	5.8	7.5	9.2
フロック出現時間(sec)	50	45	35	100以上	100以上	100以上
フロック平均粒径	B	B	C	A	A	A

上記試験によつて明らかとなり、重合度の低い従来法の活性ケイ酸は、金属イオンと共存させても十分な凝集効果を示さない。

(発明の効果)

以上のとおり、本発明の水処理方法及び水処理用凝集剤は、安価な水ガラスを原料とする重合度

の高い重合ケイ酸と、水中で水酸化物を形成しうる金属イオンを形成しうる各種金属の溶液を用いることにより、処理水中の不純物に対する凝集効果が高く、特に低温水に対しても顕著な凝集効果を有し、しかも水処理コストが低廉となる等の効果を奏しうるものである。

BEST AVAILABLE COPY